

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Mod. C.E. - 1-4 7  
PCT/EP200 4 / 0 1 2 0 9  
EPO - DG 1  
02. 12. 2004  
(76)

REC'D 09 DEC 2004  
WIPO PC1

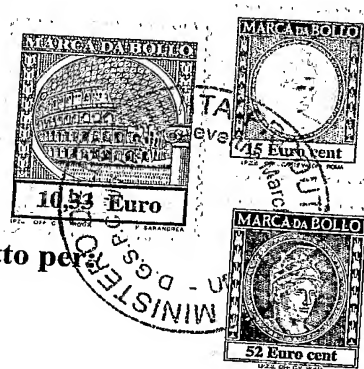
# *Ministero delle Attività Produttive*

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002321.**



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Inoltre Istanza di correzione depositata alla CCIAA di Milano con prot. n. MI-V-2205  
Del 22.07.2004 (pag. 1).

23 NOV. 2004

ma li.....

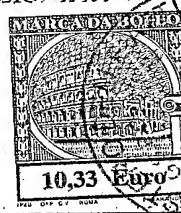
IL FUNZIONARIO  
*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° 200 3 A 0 0 2 3 2 1



**A. RICHIEDENTE/I**

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
<b>B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO</b>				
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)		
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
<b>C. TITOLO</b>				
	C1	CATALIZZATORE DI RENIO SUPPORTATO SU ALLUMINA SILANIZZATA E SUO IMPIEGO NELLA REAZIONE DI METATESI DELLE OLEFINE		



**D. INVENTORE/I DESIGNATO/I** (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	QUERCI Cecilia
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	BOSETTI Aldo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	GUERRINI Rinaldo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	PANELLA Francesco
NAZIONALITA'	D2	

**E. CLASSE PROPOSTA**

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 B	E2 01	E3 J	E4	E5

**F. PRIORITA'**

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE				

*Giambattista Cavalieri*

## MODULO A (2/2)

## I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART. 76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. ES. ALL.	N. ES. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		19
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	0		0
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

PROCURA GENERALE

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)  
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)

Euro	CENTOTTANTOTTO/51.-		
A	D	F	
SI			
NO			

DATA DI COMPILAZIONE

26/11/2003

FIRMA DEL/DEI  
RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE



## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	2003A002321	
C.C.I.A.A. DI	MILANO	COD. 15
IN DATA	27 NOV. 2003	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE		
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE CORTONESI MAURIZIO	



## FOGLIO AGGIUNTIVO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° **2003A002321**

FOGLIO AGGIUNTIVO N.

1

DI TOTALI:

2

## A. RICHIEDENTE/I

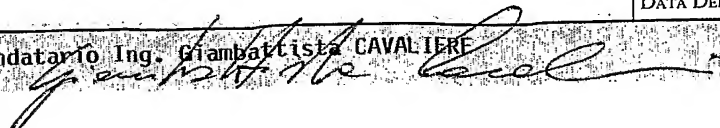
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4		

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I

COGNOME E NOME	D1	RUSSO Matteo
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE 			

# PROSPETTO MODULO A

## DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

2003A002321

DATA DI DEPOSITO:

27 NOV. 2003

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO ;  
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

### C. TITOLO

CATALIZZATORE DI RENIO SUPPORTATO SU ALLUMINA SILANIZZATA E SUO IMPIEGO NELLA REAZIONE DI METATESI DELLE OLEFINE

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

### E. CLASSE PROPOSTA

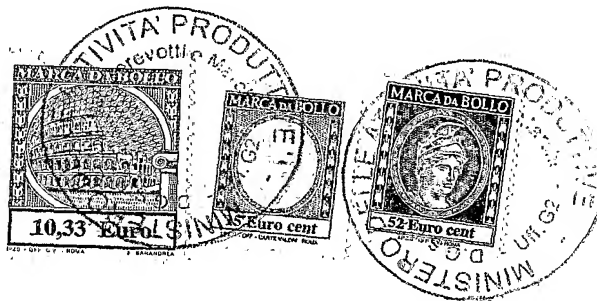
B

01

J

### O. RIASSUNTO

Si descrive un procedimento per la preparazione di un catalizzatore eterogeneo contenente renio come componente attivo ed un supporto inerte caratterizzato dal fatto che detto supporto inerte è previamente sottoposto a trattamento di silanizzazione con un composto silinizzante contenente cloro, prima della supportazione del componente attivo, e l'attivazione del catalizzatore eterogeneo avviene per trattamento termico seguito da un rapido raffreddamento finale. Il catalizzatore è particolarmente attivo nelle reazioni di metatesi delle olefine.



### P. DISEGNO PRINCIPALE

FIRMA DEL / DEI  
RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*

Titolo: Catalizzatore di renio supportato su allumina silanizzata e suo impiego nella reazione di metatesi delle olefine

A nome: Polimeri Europa S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico Fermi 4

200 34002321

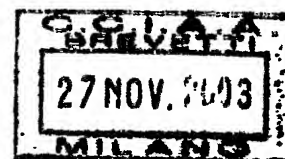
\*\*\*\*\*

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un catalizzatore eterogeneo contenente renio come componente attivo ed allumina come supporto inerte, caratterizzato dal fatto che detto supporto inerte è previamente sottoposto a trattamento di silanizzazione con un composto contenente cloro, prima della supportazione del componente attivo, e l'attivazione del catalizzatore eterogeneo avviene per trattamento termico seguito da un rapido raffreddamento finale.

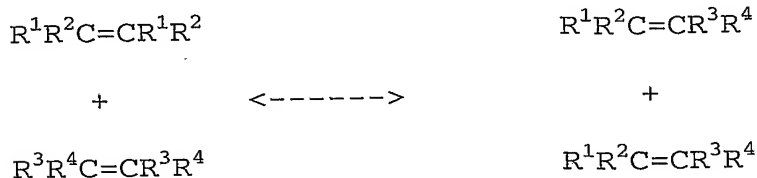
La presente invenzione riguarda inoltre l'impiego di detto catalizzatore nella reazione di metatesi delle olefine.

La reazione di metatesi, nota anche con i termini di dismutazione e disproporzione delle olefine, è una reazione di grande interesse pratico che può essere utilizzata, per esempio per ribilanciare il peso delle olefine che risultano dallo steam cracking.

Quando le olefine sono trattate in presenza di opportuni catalizzatori, esse sono convertite ad altre olefine in



una reazione in cui i gruppi alchilideni ( $R^1R^2C=$ ) sono interscambiati con un processo che è schematicamente rappresentato dall'equazione riportata qui di seguito:



Catalizzatori eterogenei essenzialmente costituiti da derivati di renio supportati su materiali inerti (ad esempio silice o allumina) sono noti essere attivi nella metatesi di olefine. Ad esempio i brevetti USA 3.641.189 e 3.676.520 descrivono la preparazione di questi materiali ed il loro utilizzo nella metatesi di olefine.

Nella preparazione di tale catalizzatore, il componente attivo è usualmente introdotto sulla superficie del supporto mediante impregnazione. In tale reazione, il carrier è miscelato con una soluzione nella quale è stato disciolto il componente attivo. Quando il solvente è rimosso per evaporazione, il componente attivo rimane all'interno delle particelle del carrier.

Con tali catalizzatori è necessario però che il componente attivo sia presente in quantità comprese tra il 5 e il 7% e, nonostante ciò, sono state osservate conversioni non particolarmente elevate e, nel caso di olefine superiori, scarse selettività spesso imputabili a reazioni secondarie di isomerizzazione dei doppi legami (J. Mol. Cat: 46,

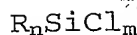
1988, 119-130 e App. Catal., 70, 1991, 295-306).

E' stato ora trovato che è possibile superare gli inconvenienti sopra riportati ed ottenere ottime prestazioni del catalizzatore, utilizzando quantità di componente attivo notevolmente inferiori, mediante il catalizzatore della presente invenzione contenente renio ed un supporto inerte come allumina, caratterizzato dal fatto che detto supporto viene sottoposto ad un preventivo trattamento di silanizzazione con un composto contenente cloro, prima dell'impregnazione con il componente attivo, e l'attivazione del catalizzatore eterogeneo avviene per trattamento termico seguito da un rapido raffreddamento finale.

Tale catalizzatore è attivo nelle reazioni di metatesi anche se utilizzato in assenza di co-catalizzatore e consente di ridurre i problemi legati alla formazione di isomeri o reazioni secondarie ottenendo un'elevata selettività.

In accordo con quanto sopra, costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di un catalizzatore eterogeneo attivo nella reazione di metatesi delle olefine contenente renio come componente attivo ed allumina come un supporto inerte, caratterizzato dal fatto che il supporto inerte è sottoposto ad un trattamento di silanizzazione in presenza di un agente silanizzante di formula generale:





in cui R rappresenta un'ammina o un radicale (iso)alchilico  $C_1-C_{25}$ , cicloalchilico  $C_5-C_{25}$ , aromatico  $C_6-C_{18}$  o alchilaromatico  $C_7-C_{25}$ , contenenti eventualmente almeno un eteroatomo scelto fra O, S e N; n è un numero intero tale che  $1 < n < 3$ ; m è un numero intero tale che  $1 < m < 3$ .

Esempi di agenti silanizzanti di formula generale (I) sono: trimetilclorosilano, alliltriclorosilano, trifenilclorosilano, tributilclorosilano.

Il trattamento di silanizzazione del supporto è realizzato utilizzando il silanizzante tal quale o, preferibilmente, mediante solubilizzazione dell'agente silanizzante stesso in un solvente scelto fra un idrocarburo alchilico o aromatico come esano, eptano, ottano, decano, toluene o xileni; un etere alchilico o ciclico come etere etilico, dimetiletere o tetraidrofurano; un clorurato come cloruro di metilene, tetracloruro di carbonio o cloroformio.

L'allumina viene mantenuta in presenza della soluzione dell'agente silanizzante per un tempo compreso tra 0,5 e 24 ore, preferibilmente tra 8 e 15 ad una temperatura compresa tra  $-10$  e  $100^{\circ}C$ . Al termine dell'impregnazione, dopo evaporazione del solvente, l'allumina può eventualmente essere sottoposta a trattamento termico compreso fra  $400$  e  $600^{\circ}C$ .

Secondo la presente invenzione, preferibilmente, si utilizza allumina con un'area superficiale  $\geq$  a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , pre-

preferibilmente da 100 a 200 m<sup>2</sup>/g, e con un volume totale cumulativo dei pori maggiore di 0,1 ml/g, preferibilmente da 0,3 a 0,8 ml/g.

Il composto di renio può essere introdotto sul supporto pretrattato come sopra riportato, mediante precipitazione o impregnazione a partire da precursori costituiti ad esempio da soluzioni di suoi sali o complessi solubili.

I precursori del composto di renio sono scelti tra ep-tossido di renio, perrenato di ammonio, perrenato di tetralchilammonio, acido perrenico o fra altri composti noti agli esperti dell'arte.

Generalmente si preferisce l'impregnazione del supporto inerte utilizzando una soluzione satura del composto di renio, in un solvente scelto tra acqua od un solvente organico, per esempio un idrocarburo, un alcol o un etere.

L'impregnazione viene, preferibilmente, effettuata ad una temperatura compresa tra 20 e 70°C così da aumentare la solubilità del sale di renio; in tale caso anche il supporto è riscaldato alla stessa temperatura.

Dopo impregnazione del supporto con il metallo, il catalizzatore viene attivato con una pre-calcinazione ad una temperatura compresa tra 100 e 200°C in flusso di aria secca ed una successiva calcinazione ad una temperatura compresa tra 300 e 600°C in flusso prima di aria secca e successivamente di azoto. Il raffreddamento viene effettuato

in flusso di azoto in un tempo compreso tra 5 e 30 minuti, preferibilmente tra 10 e 20 minuti.

In tali catalizzatori il renio è normalmente presente in quantità compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 3 e 10% in peso rispetto al supporto.

Per ottenere un ulteriore miglioramento del catalizzatore è possibile, dopo i trattamenti sopra descritti, bagnarlo con una quantità d'acqua pari alla porosità del supporto e nuovamente calcinarlo secondo la metodologia descritta sopra.

I catalizzatori della presente invenzione sono utilizzabili nelle reazioni di metatesi delle olefine.

Tali reazioni possono essere di omometatesi (due olefine uguali) o di cometatesi (due olefine diverse).

Le olefine che possono essere sottoposte alla reazione di metatesi sono le monoolefine con un numero di atomi di carbonio da 2 a 30 quali ad esempio etilene, propilene, butene, pentene, esene; cicloolefine con un numero di atomi di carbonio da 5 a 20 atomi di carbonio, per esempio ciclo-pentene, cicloottene, norbornene; olefine con due o più insaturazioni contenenti un numero di atomi di carbonio da 4 a 30, per esempio 1,4-esadiene, 1,7-ottadiene, cicloolefine contenenti due o più insaturazioni contenenti un numero di atomi di carbonio da 5 a 30, ad esempio 1,5-cicloottadiene, norbordiene, diciclopentadiene.

Altre olefine sono le monoolefine o le olefine contenenti più insaturazioni, lineari o cicliche, portanti dei gruppi funzionali come per esempio alogeni o gruppi esterei come l'oleato di metile.

La reazione di metatesi può essere condotta sia in batch che in continuo alimentando i materiali in un reattore a letto fluido o a letto fisso. Le condizioni di reazione come temperatura, pressione e flussi vengono scelti in funzione del materiale alimentato e del prodotto finale desiderato.

In generale la reazione di metatesi è condotta ad una temperatura compresa tra 0 e 100°C, preferibilmente tra 25 e 60°C, ed una pressione fino a 10 MPa, preferibilmente da 0,1 a 6 MPa e può essere condotta in fase gas o in fase liquida, utilizzando o meno un solvente organico.

Nel caso in cui si utilizzi un solvente questo viene scelto tra eteri, idrocarburi alifatici ed aromatici. Esempi di tali solventi sono etere etilico, esano, eptano, toluene, ecc.

Il catalizzatore è normalmente disperso nel mezzo di reazione ad una concentrazione compresa tra 1 e 50 % in peso, preferibilmente tra 1 e 10 % in peso rispetto alla miscela di reazione.

La reazione di metatesi può, opzionalmente, essere condotta in presenza di co-catalizzatori scelti tra metallo



alchili quali, ad esempio stagno tetraalchili (stagno tetrametile, stagno tetraetile, stagno tetrabutile) o altri metallo alchili come piombo tetrametile, piombo tetraetile, alluminio trietile, cloro alluminio dietile, come descritto nel brevetto U.S. 3.855.338.

Gli esempi che seguono sono illustrativi ma non limitativi dell'invenzione descritta.

#### Esempio 1

##### Preparazione del catalizzatore A

10 g di  $\gamma$ -allumina con una superficie di  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  e con una porosità di  $0,5 \text{ ml/g}$ , vengono pre-calcinati in una muffola a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in flusso d'aria e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 4 ore in flusso d'aria.

Il supporto viene quindi bagnato con 5 ml di una soluzione esanica contenente 0,087g di  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  e viene mantenuto a  $25^\circ\text{C}$  per 18 ore. L'esano viene quindi evaporato mantenendo il campione in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 2 ore.

Il supporto così trattato viene calcinato prima a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in corrente di aria secca e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 3 ore in corrente di aria secca e per 1 ora in corrente di azoto. Dopo raffreddamento in 15 minuti in flusso di azoto, il supporto viene quindi bagnato per quattro volte con 5 ml di una soluzione acquosa contenente 0,126 g di  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , tra un'impregnazione e la successiva l'acqua viene evaporata mantenendo il campione in stufa a

60°C.

Il catalizzatore così preparato ha un contenuto in renio del 3,5% in peso.

### Esempio 2

#### Impiego del catalizzatore A in metatesi

In un pallone codato da 150 ml vengono introdotti, in atmosfera di argon, 358 mg di catalizzatore A preparato come nell'esempio 1 e 12 ml di una soluzione costituita da 10 µl di co-catalizzatore  $\text{SnMe}_4$  in 100 ml di esano. 6/21

La miscela risultante è mantenuta, sotto blanda agitazione, a 25°C per 10 minuti, e poi addizionata con 13 ml di 1-esene.

Dopo 10 minuti, la miscela di reazione viene analizzata per via gascromatografica utilizzando uno standard interno. Si ottengono i seguenti risultati:

- conversione dell'1-esene 55%
- selettività del 5-decene 100%.

### Esempio 3 (Comparativo)

#### Preparazione del catalizzatore B

10 g di  $\gamma$ -allumina con una superficie di 180  $\text{m}^2/\text{g}$  e con una porosità di 0,5 ml/g, vengono pre-calcinati in una muffola a 110°C per 1 ora in flusso d'aria e successivamente a 550°C per 4 ore in flusso d'aria.

Il supporto viene quindi bagnato per quattro volte con 5 ml di una soluzione acquosa contenente 0,28 g di  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,

tra un'impregnazione e la successiva l'acqua viene evaporata mantenendo il campione in stufa a 60°C.

Il catalizzatore viene calcinato prima a 110°C per 1 ora in corrente di aria secca e successivamente a 550°C per 3 ore in corrente di aria secca e per 1 ora in corrente di azoto. Quindi si estrae il reattore dalla muffola e si raffredda in 15 minuti in flusso di azoto.

Il catalizzatore così preparato ha un contenuto in renio del 7,5% in peso.

#### Esempio 4 (Comparativo)

##### Impiego del catalizzatore B in metatesi

In un pallone codato da 150 ml vengono introdotti, in atmosfera di argon, 358 mg di catalizzatore B preparato come nell'esempio 3 e 23 ml di una soluzione costituita da 10 µl di co-catalizzatore  $\text{SnMe}_4$  in 100 ml di esano.

La miscela risultante è mantenuta, sotto blanda agitazione, a 25°C per 10 minuti, e poi addizionata con 26 ml di 1-esene.

Dopo 30 minuti, la miscela di reazione viene analizzata per via gascromatografica utilizzando uno standard interno. Si ottengono i seguenti risultati:

- conversione dell'1-esene 70%
- selettività del 5-decene 100%.

#### Esempio 5 (Comparativo)

##### Preparazione del catalizzatore C

10 g di  $\gamma$ -allumina con una superficie di  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  e con una porosità di  $0,5 \text{ ml/g}$ , vengono pre-calcinati in una muffola a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in flusso d'aria e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 4 ore in flusso d'aria.

Il supporto viene quindi bagnato per quattro volte con 5 ml di una soluzione acquosa contenente 0.126 g di  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , tra un'impregnazione e la successiva l'acqua viene evaporata mantenendo il campione in stufa a  $60^\circ\text{C}$ . 4/31

Il catalizzatore viene calcinato prima a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in corrente di aria secca e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 3 ore in corrente di aria secca e per 1 ora in corrente di azoto. Quindi si estrae il reattore dalla muffola e si raffredda in 15 minuti in flusso di azoto.

Il catalizzatore così preparato ha un contenuto in renio del 3,5% in peso.

#### Esempio 6 (Comparativo)

#### Impiego del catalizzatore C in metatesi

In un pallone codato da 150 ml vengono introdotti, in atmosfera di argon, 358 mg di catalizzatore C preparato come nell'esempio 5 e 23 ml di una soluzione costituita da 10  $\mu\text{l}$  di co-catalizzatore  $\text{SnMe}_4$  in 100 ml di esano.

La miscela risultante è mantenuta, sotto blanda agitazione, a  $25^\circ\text{C}$  per 10 minuti, e poi addizionata con 26 ml di 1-esene.

Dopo 10 minuti, la miscela di reazione viene analizza-



ta per via gascromatografica utilizzando uno standard interno. Si ottengono i seguenti risultati:

- conversione dell'1-esene 15%
- selettività del 5-decene 85%.

#### Esempio 7

#### Preparazione del catalizzatore D

10 g di  $\gamma$ -allumina con una superficie di  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  e con una porosità di  $0,5 \text{ ml/g}$ , vengono pre-calcinati in una muffola a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in flusso d'aria e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 4 ore in flusso d'aria.

Il supporto viene quindi bagnato con 5 ml di una soluzione esanica contenente 0,260g di  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  e viene mantenuto a  $25^\circ\text{C}$  per 18 ore. L'esano viene quindi evaporato mantenendo il campione in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 2 ore.

Il supporto così trattato viene calcinato prima a  $110^\circ\text{C}$  per 1 ora in corrente di aria secca e successivamente a  $550^\circ\text{C}$  per 3 ore in corrente di aria secca e per 1 ora in corrente di azoto. Dopo raffreddamento in 15 minuti in flusso di azoto, il supporto viene quindi bagnato per quattro volte con 5 ml di una soluzione acquosa contenente 0,126 g di  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , tra un'impregnazione e la successiva l'acqua viene evaporata mantenendo il campione in stufa a  $60^\circ\text{C}$ .

Il catalizzatore così preparato ha un contenuto in re-  
nio del 3,5% in peso..



### Esempio 8

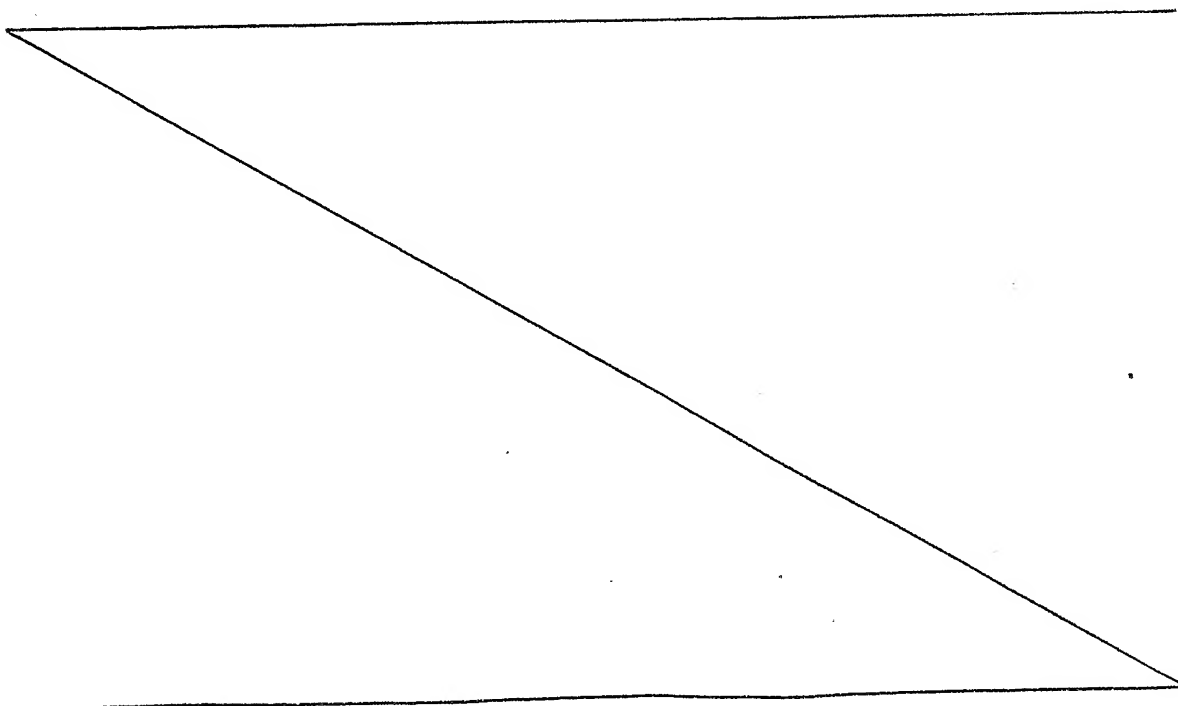
#### Impiego del catalizzatore D in metatesi

In un pallone codato da 150 ml vengono introdotti, in atmosfera di argon, 358 mg di catalizzatore D preparato come nell'esempio 7 e 23 ml di una soluzione costituita da 10  $\mu$ l di co-catalizzatore  $\text{SnMe}_4$  in 100 ml di esano. gph

La miscela risultante è mantenuta, sotto blanda agitazione, a 25°C per 10 minuti, e poi addizionata con 26 ml di 1-esene.

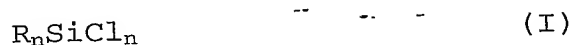
Dopo 10 minuti, la miscela di reazione viene analizzata per via gascromatografica utilizzando uno standard interno. Si ottengono i seguenti risultati:

- conversione dell'1-esene 35%
- selettività del 5-decene 98%.



### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un catalizzatore eterogeneo attivo nella reazione di metatesi delle olefine contenente renio come componente attivo ed allumina come un supporto inerte, caratterizzato dal fatto che il supporto inerte è sottoposto ad un trattamento di silanizzazione in presenza di un agente silanizzante di formula generale:



in cui R rappresenta un'ammina o un radicale (i-so)alchilico C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, cicloalchilico C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, aromatico C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o alchilaromatico C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, contenenti eventualmente almeno un eteroatomo scelto fra O, S e N; n è un numero intero tale che 1 < n < 3; m è un numero intero tale che 1 < m < 3.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il trattamento di silanizzazione del supporto è realizzato utilizzando il silanizzante tal quale o mediante solubilizzazione dell'agente silanizzante in un solvente, mantenendo l'allumina in presenza della soluzione dell'agente silanizzante per un tempo compreso tra 2 e 24 ore, ad una temperatura compresa tra -10 e 100 °C, e sottoponendo l'allumina ad eventuale trattamento termico compreso fra 400 e 600°C.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, dove

l'allumina ha un'area superficiale superiore a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ed un volume totale cumulativo dei pori maggiore di  $0,01 \text{ ml/g}$ .

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, dove l'allumina ha un'area superficiale compresa tra 100 e  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , ed un volume totale cumulativo dei pori compreso tra 0,3 e  $0,8 \text{ ml/g}$ .
5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il componente attivo renio è introdotto sul supporto pretrattato come riportato nelle rivendicazioni 1-4, mediante precipitazione o impregnazione a partire da suoi precursori in forma di soluzioni di suoi sali o complessi solubili.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, dove i precursori di renio sono scelti tra eptossido di renio, perrenato di ammonio, perrenato di tetralchilammonio e acido perrenico.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore contiene una quantità di renio compresa tra 1 e 20% in peso rispetto al supporto.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, dove il catalizzatore contiene una quantità di renio compresa tra 3 e 10% in peso.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore supportato contenente renio viene attivato



con una pre-calcinazione a una temperatura compresa tra 100 e 200°C in flusso di aria secca ed una successiva calcinazione ad una temperatura compresa tra 300 e 600°C in flusso prima di aria secca e successivamente di azoto.

10. Procedimento per la conversione di olefine mediante reazione di metatesi caratterizzato dal fatto che è condotto in presenza di un catalizzatore secondo la rivendicazione 1.
11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove la reazione di metatesi può essere di omometatesi o cometatesi.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove le olefine sono scelte tra monoolefine con un numero di atomi di carbonio da 2 a 30, cicloolefine con un numero di atomi di carbonio da 3 a 20 atomi di carbonio, poliolefine con un numero di atomi di carbonio da 4 a 30, ciclopoliolefine con un numero di atomi di carbonio da 5 a 30.
13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, dove le monoolefine sono scelte tra etilene, propilene, butene, pentene, esene.
14. Procedimento secondo la rivendicazione 12, dove le cicloolefine sono scelte tra ciclopentene, cicloottene, norbornene.

4/21

15. Procedimento secondo la rivendicazione 12, dove le poliolefine sono scelte tra 1,4-esadiene e 1,7-ottadiene.
16. Procedimento secondo la rivendicazione 12, dove le ciclopoliolefine sono scelte tra 1,5-cicloottadiene, norbardiene diciclopentadiene.
17. Procedimento secondo la rivendicazione 12, dove le monoolefine o le poliolefine, lineari o cicliche, possono portare gruppi funzionali come per esempio alogeni o gruppi esterei come l'oleato di metile.
18. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove la reazione di metatesi è condotta ad una temperatura compresa tra 0 e 100°C ed una pressione compresa tra 0 e 100 bar.
19. Procedimento secondo la rivendicazione 18, dove la reazione di metatesi è condotta ad una temperatura compresa tra 25 e 60°C ed una pressione compresa tra 1 e 60 bar.
20. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove la reazione di metatesi è condotta in fase gas od in fase liquida utilizzando o meno un solvente scelto tra eteri, idrocarburi alifatici ed aromatici.
21. Procedimento secondo la rivendicazione 20, dove il solvente è scelto tra etere etilico, esano, eptano, toluene.
22. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove la

quantità di catalizzatore è compresa tra 1 e 50% in peso rispetto alla miscela di reazione.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 22, dove la quantità di catalizzatore è compresa tra 1 e 10% in peso rispetto alla miscela di reazione.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 10, dove la reazione di metatesi è condotta in batch o in continuo.

Milano, 27 NOV. 2003

*GB*

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*



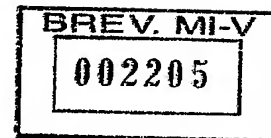


R O M A

La Società POLIMERI EUROPA S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in BRINDISI, via E. Fermi, 4, rappresentata dai sottoscritti mandatarî Ing. Salvatore BORDONARO, Ing. Giambattista CAVALIERE, Dott. Paolo CIONI (con firma libera e disgiunta) ed elettivamente domiciliata in San Donato Milanese (MI), presso EniTecnologie S.p.A., titolare della domanda di brevetto italiano no. MI2003A 002321 depositata a Milano il 27/11/2003 dal titolo:

“Catalizzatore di renio supportato su allumina silanizzata e suo impiego nella reazione di metatesi delle olefine”

chiede



che alla detta domanda venga apportata la seguente modifica e correzione formale:

- Pag. 11, riga 23, dopo la parola “5-decene” il valore “100%” deve essere sostituito con “95%”;
- Pag. 13, riga 5, dopo “Esempio 7” deve essere aggiunta la parola “(Comparativo)”;
- Pag. 14, riga 1, dopo “Esempio 8” deve essere aggiunta la parola “(Comparativo)”;
- Si allega: N. 1 testo ex novo.

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

22 LUG. 2004